КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

Том XLIII 1981 № 3

УДК 541.18 : 537.001

ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

1. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ К ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ДИСПЕРСИИ

Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.

При помощи аппарата неравновесной термодинамики сформулирован ячеечный метод рассмотрения явлений переноса в концентрированных дисперсных системах. В рамках этого метода равноправно учтены все неравновесные процессы (вязкие, диффузионные и электрические) и получены выражения для интегральных, т. е. наблюдаемых, термодинамических потоков и сил через локальные поля. Предложенный метод обеспечивает точное выполнение формулы Смолуховского для электроосмоса при использовании любой гидродинамической ячеечной модели (Кувабары, Хаппеля или Мехта).

В отсутствие поляризации тонкого двойного электрического слоя (ДС) электрокинетические явления (электроосмос и потенциал течения) в дисперсии описываются формулами Смолуховского [1]

$$\left.\frac{\mathcal{J}_v}{I}\right|_{\Delta p=0}=-\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta K} \qquad (1)$$

$$\left.\frac{\Delta\varphi}{\Delta p}\right|_{I=0}=\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta K} \qquad (2)$$

где ε, η, K — соответственно диэлектрическая проницаемость, динамическая вязкость и электропроводность равновесного с дисперсией раствора, ζ — электрокинетический потенциал, $\mathcal{J}_v$ — объемная скорость, I — плотность тока, $\Delta\varphi$ и Δp — перепады потенциала и давления. Формулы (1), (2) применимы к любой системе независимо от ее геометрических характеристик (размера и формы частиц или капилляров, пористости) при

$$\varkappa a \gg 1 \qquad (3)$$

$$\mathrm{Rel}=2\left(\mathrm{ch}\,\frac{\tilde{\psi}_\delta}{2}-1\right)\Big/\varkappa a \ll 1 \qquad (4)$$

где $\varkappa$ — обратная дебаевская длина, a — размер частицы, $\tilde{\psi}_\delta=F\psi_\delta/RT$ — безразмерный штерновский потенциал. Неравенство (3) выражает условие тонкости ДС, (4) — условие слабости его поляризации.

Независимость формул (1), (2) от геометрии системы исчезает при переходе к поляризационному режиму $\mathrm{Rel}\geqslant 1$, поскольку при этом нарушается подобие электрического и гидродинамического полей в электроосмосе — основа вывода формул (1), (2). Поэтому представляет интерес обобщение результатов теории поляризации тонкого ДС [1, 2], полученных для единичной частицы, на дисперсии с конечной объемной долей частиц.

В подавляющем большинстве ситуаций, за исключением, пожалуй, только замечательного случая упомянутых выше двух электрокинетических явлений в режиме Смолуховского, кинетические коэффициенты, описывающие процессы переноса, существенно зависят от геометрии системы. Во всех этих случаях точное решение задачи о вычислении кинетических коэффициентов (КК), характеризующих концентрированную дисперсную систему, невозможно из-за очень сложной геометрии порового пространства (даже когда форма дисперсных частиц предельно проста, например одинаковые сферы или цилиндры).

Эффективным методом, в максимальной степени упрощающим задачу нахождения кинетических коэффициентов для концентрированной системы и в то же время учитывающим важнейшие особенности этой задачи, является переход к ячеечной модели. В этом методе рассмотрение концентрированной дисперсной системы, например, из одинаковых сфер, заменяется рассмотрением сферической ячейки с одной дисперсной частицей в центре.

Размер ячейки определяется требованием, чтобы доля, которую составляет объем частицы от общего объема ячейки, равнялась объемной доле дисперсных частиц в системе. Влияние остальных частиц эффективно учитывается введением некоторых граничных условий на поверхности ячейки.

При рассмотрении концентрированной системы на базе ячеечной модели можно выделить три характерных масштаба: локальный, ячеечный и интегральный, которые соответствуют различным стадиям решения задачи. В локальном масштабе физически малый объем содержит много молекул, но мал по сравнению с размерами частиц и с расстоянием между ними. В локальном масштабе мы задаемся кинетическими коэффициентами, характеризующими поровый раствор — такими, как вязкость жидкости и коэффициенты диффузии ионов. На этой основе мы записываем уравнения, описывающие распределения локальных термодинамических сил и потоков в объеме ячейки, и соответствующие граничные условия на поверхности частицы и на поверхности ячейки. Затем возникает задача на базе определенных таким образом локальных распределений сформулировать выражения для «ячеечных» термодинамических сил и потоков (т. е. таких, которые будут характеризовать ячейку как целое). Наконец, на последнем этапе мы должны выразить термодинамические силы и потоки, характеризующие систему в целом, через «ячеечные» характеристики и вычислить соответствующие кинетические коэффициенты.

Определение «ячеечных» термодинамических потоков и сил. Рациональные выражения для термодинамических сил и потоков можно получить [3], записав выражение для производства энтропии в системе (в нашем случае в ячейке). Производство энтропии в ячейке получим, усреднив по ее объему выражение для локального производства энтропии, подобно тому как для другой системы это сделано в [4].

Запишем выражение для локального производства энтропии, следуя [5] для случая отсутствия химических реакций, градиента температуры и объемной вязкости

$$\sigma = -\frac{1}{T}\sum_{\alpha=1}^{3}\mathcal{J}_\alpha(\nabla\mu_\alpha - \mathbf{F}_\alpha) + \frac{1}{T}\widetilde{\Pi}_{ij}\,\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) \qquad (5)$$

где T — абсолютная температура, μ_α — химические потенциал моля компонента раствора α, $\mathcal{J}_\alpha$ — «диффузионный» поток компонента α, т. е. поток частиц относительно системы координат, связанных с каким-либо потоком (в нашем случае — с потоком объема), $\mathbf{F}_\alpha = -FZ_\alpha\nabla\varphi$ — сила, действующая на частицы сорта α, Π_{ij} — бесследовая часть тензора вяз-

ких напряжений ($\Pi_{ii}=0$), $\mathbf{v}$ — скорость жидкости, x_i ($i=1\div3$) — декартовы координаты.

Выражение (5) определяет локальные феноменологические уравнения переноса:

$$\widetilde{\Pi}_{ij} = -\eta\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) \tag{6}$$

$$\mathcal{J}_\alpha = -\frac{\lambda_\alpha}{T}(\nabla\mu_\alpha - \mathbf{F}_\alpha) \tag{7}$$

где η, λ_α — локальные кинетические коэффициенты.

При записи (6), (7) учитывался принцип Кюри (потоки и силы различной тензорной размерности не могут быть связаны между собой [5]), кроме того, в (7) отбрасывались члены, описывающие взаимодиффузию.

Предположив идеальность раствора, (7) можно переписать в более удобном виде

$$\mathcal{J}_\alpha = -\frac{\lambda_\alpha R}{c_\alpha}\left(\nabla c_\alpha + \frac{F}{RT}c_\alpha z_\alpha\nabla\varphi\right) \equiv -D_\alpha\left(\nabla c_\alpha + \frac{F}{RT}c_\alpha z_\alpha\nabla\varphi\right) \tag{8}$$

где D_α — коэффициент диффузии, z_α — валентность (с учетом знака заряда), c_α — концентрация ионов, φ — электрический потенциал.

Потоки (6), (7) удовлетворяют локальным уравнениям

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\mathcal{J}_{\alpha i} + c_\alpha v_i) = 0 \tag{9}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\Pi'_{ij} + f_i = 0 \tag{10}$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \tag{11}$$

где $\Pi'_{ij}=\widetilde{\Pi}_{ij}-\mathcal{P}'\delta_{ij}$ — полный тензор вязких напряжений, $\mathcal{P}'$ — локальное гидростатическое давление, $f_i = -F\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\sum_\alpha c_\alpha z_\alpha$ — объемная сила.

Уравнения (9) — (11) необходимо дополнить граничными условиями на поверхности, ограничивающей раствор. Для гидродинамически непроницаемой и непроводящей частицы

$$\mathbf{v}\,|_s = 0 \tag{12}$$

$$(\mathcal{J}_\alpha\mathbf{n})\,|_s = 0 \tag{13}$$

где s — поверхность частицы, $\mathbf{n}$ — нормаль к ней. Необходимо также задать условия на поверхности ячейки s_1. Последние включают условие, конкретизирующее гидродинамическую ячеечную модель:

$$\mathrm{rot}\,\mathbf{v}\,|_{s_1} = 0 \tag{14}$$

(модель Кувабары [6]),

$$(\mathbf{n}_1\hat{\Pi}\mathbf{t}_1)\,|_{s_1} = 0 \tag{15}$$

(модель Хаппеля [6], $\mathbf{n}_1$, $\mathbf{t}_1$ — нормаль и касательная к s_1)

$$v_n\cos\theta\,|_{s_1} = -v_t\sin\theta\,|_{s_1} \tag{16}$$

(модель Мехта и Морзе [7], где θ — угол между нормалью $\mathbf{n}_1$ и направлением макроскопического течения), и три граничных условия, отражающих условия измерения кинетических коэффициентов (например, заданные значения трех потоков или трех сил). Чтобы корректно сформулировать явный вид последних граничных условий, не-

обходимо выразить интегральные потоки и силы через ячеечные, а их — через локальные.

Для решения этой задачи усредним производство энтропии (5) по объему ячейки

$$\sigma_1 = \frac{1}{V} \iiint\limits_V \sigma \, dV = -\frac{1}{VT} \iiint\limits_V \left[\sum_\alpha \mathcal{J}_{\alpha i} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial x_i} - F_{\alpha i} \right) - \frac{1}{2} \widetilde{\Pi}_{ij} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \right] dV \quad (17)$$

При помощи уравнений (10), (11) и теоремы Гаусса второй член в (17) легко преобразуется в поверхностный интеграл

$$\sigma_1 = -\frac{1}{VT} \left[\iiint\limits_V \left(\sum_\alpha \mathcal{J}_{\alpha i} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial x_i} - F_{\alpha i} \right) - v_i f_i \right) dV - \oiint\limits_{s_1} \Pi'_{ij} v_j \, ds_i \right] \quad (18)$$

Для удобства дальнейших вычислений разобьем потенциал φ на две составляющие

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 \quad (19)$$

выделив локально-равновесную часть φ_2. Локальные концентрации ионов связаны с φ_2 уравнением Больцмана

$$c_\alpha = \frac{c(\mathbf{r})}{|z_\alpha|} \exp\left(-\frac{F z_\alpha \varphi_2}{RT} \right) \quad (20)$$

где $c(\mathbf{r})$ — локальная нормальная концентрация электролита. Выражение (20) является определением величин $c(\mathbf{r})$ и φ_2. Возможность такой записи следует из основного постулата неравновесной термодинамики — гипотезы о существовании локального равновесия [5].

Используя выражения (19), (20), уравнение (9) и формулу для химического потенциала ионов $\mu_\alpha = RT \ln c_\alpha$, объемный интеграл в (18) тоже можно преобразовать в поверхностный

$$\sigma_1 = -\frac{1}{VT} \oiint\limits_{s_1} \left[-\Pi_{ij} v_j + \varphi_1 F \sum_\alpha z_\alpha (\mathcal{J}_{\alpha i} + c_\alpha v_i) + \mu \sum_{\alpha=1,2} \mathcal{J}_{\alpha i} \right] ds_i \quad (21)$$

где $\mu = RT \ln c(\mathbf{r})$; $\Pi_{ij} = \widetilde{\Pi}_{ij} - \mathcal{P} \delta_{ij}$; $\mathcal{P} = \mathcal{P}' - RT \sum\limits_{\alpha=1,2} c_\alpha$ — полное давление (с учетом осмотического). Локально-равновесный потенциал, как следует из его определения, не входит явно в выражение для производства энтропии (21). Интегрирование ведется по внешней нормали к объему V; интеграл по поверхности s равен нулю в силу граничных условий (12), (13).

В отличие от работы [2], где рассматривается система пяти зависимых потоков, будем рассматривать систему трех независимых потоков. Обозначим локальный диффузионный поток

$$j_k = \sum_{\alpha=1,2} \mathcal{J}_{\alpha k} \quad (22)$$

локальный электрический ток

$$i_k = \sum_{\alpha=1,2} F z_\alpha (\mathcal{J}_{\alpha k} + c_\alpha v_k) \quad (23)$$

Введем «ячеечные» потоки:

объема $\bar{I}_1$

$$\bar{I}_1 = \frac{1}{s_0} \iint\limits_{s_2} v_k \, ds_k \quad (24)$$

электрический $\bar{I}_2$

$$\bar{I}_2 = \frac{1}{s_0} \iint\limits_{s_2} i_k ds_k \qquad (25)$$

диффузионный $\bar{I}_3$

$$\bar{I}_3 = \frac{1}{s_0} \iint\limits_{s_2} j_k\, ds_k \qquad (26)$$

где s_0 — площадь экваториального сечения ячейки, s_2 — поверхность, натянутая на экватор ячейки. Тогда (21) можно переписать в виде

$$\sigma_1 = -\frac{1}{T} \sum_{m=1}^{3} \bar{I}_m \bar{\Phi}_m \qquad (27)$$

где «ячеечные» градиенты давления $\bar{\Phi}_1$, потенциала $\bar{\Phi}_2$ и химического потенциала $\bar{\Phi}_3$ определены в соответствии с (21), (24) — (26)

$$\bar{\Phi}_1 = -\frac{1}{V\bar{I}_1} \oiint\limits_{s_1} \Pi_{ij} v_j ds_i \qquad (28)$$

$$\bar{\Phi}_2 = \frac{1}{V\bar{I}_2} \oiint\limits_{s_1} \varphi_1 i_k ds_k \qquad (29)$$

$$\bar{\Phi}_3 = \frac{1}{V\bar{I}_3} \oiint\limits_{s_1} \mu j_k\, ds_k \qquad (30)$$

На основе (27) можно сформулировать «ячеечные» уравнения переноса, которыми определяются «ячеечные» КК $\mathscr{L}_{mk}$

$$\bar{I}_k = -\sum_m \mathscr{L}_{mk} \bar{\Phi}_m \qquad (31)$$

$$\mathscr{L}_{mk} = \mathscr{L}_{km}$$

Введение интегральных потоков и сил. Между «ячеечными» и интегральными потоками нет принципиальной разницы. Определения «ячеечных» величин (24)—(26), (29)—(31) можно использовать и для определения интегральных величин в том случае, если получаемые «ячеечные» КК не противоречат двум следующим требованиям: 1) при выполнении условий (3), (4) и малости объемной доли α электропроводность дисперсии должна выражаться формулой [8],

$$\mathscr{L}_{22} = K(1 - k\alpha) \qquad (32)$$

где $k = {}^3/_2$ для сфер, $k = 2$ для ориентированных поперек поля цилиндров; 2) при выполнении условий (3), (4) отношения (1), (2) не должны зависеть от объемной доли; в терминах уравнений (31) (1), (2) имеют вид:

$$\frac{\mathscr{L}_{12}}{\mathscr{L}_{22}} = -\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta K} \qquad (33)$$

Если же КК $\mathscr{L}_{km}$ не удовлетворяют требованиям (32), (33), то мы введем новые определения интегральных потоков I_k, сил Φ_k и уравнений переноса

$$I_k = -\sum_m L_{mk} \Phi_m \qquad (34)$$

такие, что КК L_{km} будут удовлетворять требованиям (32), (33). Как будет показано в следующей работе, достаточно переопределить толь-

ко поток объема и соответственно интегральный градиент давления

$$I_1 = \frac{\bar{I}_1}{H(\alpha)}\ ;\ \Phi_1 = H(\alpha)\overline{\Phi}_2 \quad (35)$$

$$I_2 = \bar{I}_2, \qquad \Phi_2 = \overline{\Phi}_2 \quad (36)$$

$$I_3 = \bar{I}_3, \qquad \Phi_3 = \overline{\Phi}_3 \quad (37)$$

Такое переопределение обеспечит выполнение (32), (33) и одновременно сохранит вид выражения (27) для интегрального производства энтропии. Потоки и силы, найденные в соответствии с (35) — (37), являются наблюдаемыми макроскопическими величинами. Чтобы однозначно определить наблюдаемые КК из уравнений (34), необходимо зафиксировать три из величин (35) — (37); тогда при помощи формул (24) — (26) и (28)—(30) можем получить три краевых условия на локальные поля, выполнение которых обеспечивает заданные значения зафиксированных величин. Эти три краевых условия совместно с условиями (12), (13) и одним из условий (14)—(16) позволяют найти однозначное решение уравнений (9)—(11), зная которое, можно по формулам (24)—(26), (28)—(30) вычислить значение трех искомых величин из фигурирующих в (35)—(37).

Предложенная здесь процедура выражения наблюдаемых интегральных потоков и сил через локальные позволяет при исследовании электрокинетических явлений использовать любую из гидродинамических «ячеечных» моделей (14)—(16) и при этом получать непротиворечивые результаты (в смысле выполнения структурной независимости формул (1), (2) при выполнении условий (3), (4)). Определенные в соответствии с этой процедурой интегральные КК удовлетворяют соотношениям Онзагера, что позволяет для описания всех шести электрокинетических, диффузионно-электрических и диффузионно-кинетических явлений в концентрированных системах решать задачу о нахождении только трех перекрестных кинетических коэффициентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез. М.: Наука, 1976, с. 422.
2. *Духин С. С., Шилов В. Н.* Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев: Наукова думка, 1972, с. 206.
3. *Дерягин Б. В., Духин С. С.* Исследование в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967, с. 304.
4. *Шилов В. Н.* Применение термодинамики необратимых процессов и теории ориентационных эффектов в дисперсных системах во внешнем электрическом поле.— Докл. АН СССР, 1971, т. 200, с. 1161.
5. *Де Грот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964, с. 456.
6. *Хаппель Д., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1965, с. 680.
7. *Mehta G. D., Morse T. F.* Flow throngh charged membranes.— The J. Chem. Phys., 1975, v. 63, № 5, p. 1877.
8. *Духин С. С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975, с. 352.

Институт коллоидной химии и
химии воды АН УССР, Киев

Поступила в редакцию
3.III.1980

THEORY OF NON-EQUILIBRIUM ELECTRICAL SURFACE PHENOMENA IN CONCENTRATED DISPERSE SYSTEMS

1. APPLICATION OF THE METHOD OF THERMODYNAMICS OF IRREVERSBLE PROCESSES TO THE CELLULAR MODEL OF A CONCENTRATED DISPERSION

Shilov V. N., Zharkikh N. I., Borkovskaya Yu. B.

Summary

By using the apparatus of non-equilibrium thermodynamics, one has formulated the cellular method for considering the phenomena of transfer in concentrated disperse systems. Within the framework of this method, one has equally taken into consideration all the non-equilibrium processes (e. g. viscous, diffusion, and electrical ones) and derived expressions for integral (i. e., the observable ones) thermodynamic fluxes and forces through local fields. The suggested method guarantees the accurate fulfillment of the Smolukhovsky formula for electroosmosis when used for any hydrodynamic cellular model (those of Kuvabara, Happel, or Mecht).
